

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-268870

(P2000-268870A)

(43)公開日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テームト(参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B 5 H 0 1 4

4/04

4/04

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-71652

(22)出願日 平成11年3月17日(1999.3.17)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 丸尾 博之

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 安達 浩二

岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化学

株式会社水島事業所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

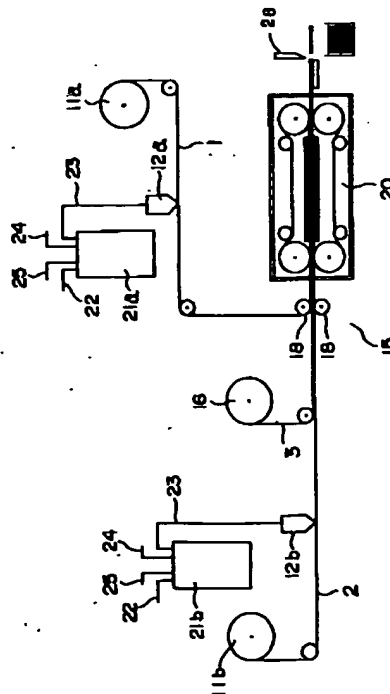
(54)【発明の名称】 二次電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 電解質の含浸がよく、レート特性、サイクル特性等の特性の優れた二次電池を効率的に製造し得る二次電池の製造方法の提供。

【解決手段】 イオン性金属塩を含有する非水系電解液を正極材および負極材の少なくとも一方に塗布した後正極材と負極材を非水系電解液を介して積層する二次電池の製造において、塗布操作を、塗布速度 V (mm/sec)と塗布する非水系電解液の粘性率 η (cP)とが下記式(1)の関係を満足する条件下に行なうことを特徴とする二次電池の製造方法。

【数1】 $5 \leq V \leq 2000 / \sqrt{\eta}$ (1)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン性金属塩を含有する非水系電解液を正極材および負極材の少なくとも一方に塗布した後正極材と負極材を非水系電解液を介して積層する二次電池の製造において、塗布操作を、塗布速度 V (mm/sec)と塗布する非水系電解液の粘性率 η (cP)とが下記式(1)の関係を満足する条件下に行なうことを特徴とする二次電池の製造方法。

$$【数1】 5 \leq V \leq 2000 / \sqrt{\eta} \quad (1)$$

【請求項2】 イオン性金属塩を含有する非水系電解液を電極材および/または多孔性膜に塗布した後、正極材、多孔性膜および負極材を積層する二次電池の製造において、塗布操作を、塗布速度 V (mm/sec)と塗布する非水系電解液の粘性率 η (cP)とが下記式(1)の関係を満足する条件下に行なうことを特徴とする二次電池の製造方法。

$$【数2】 5 \leq V \leq 2000 / \sqrt{\eta} \quad (1)$$

【請求項3】 非水系電解液がゲル化剤を含有し、非流動性電解液層を形成するものである請求項1または2記載の二次電池の製造方法。

【請求項4】 非水系電解液が、重合することによりゲル化剤となる重合性ゲル化剤と重合開始剤を含有する請求項1〜3いずれかに記載の二次電池の製造方法。

【請求項5】 非水系電解液が塗布された正極材と負極材と必要に応じて多孔性膜を積層した後、非水系電解液をゲル化するゲル化処理操作を行なう1〜4いずれかに記載の二次電池の製造方法。

【請求項6】 平均細孔径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ で膜厚が $20 \sim 200 \mu\text{m}$ の正極材および/または負極材に非水系電解液を塗布する請求項1〜5いずれかに記載の二次電池の製造方法。

【請求項7】 平均細孔径が $0.03 \sim 10 \mu\text{m}$ で、膜厚が $2 \sim 50 \mu\text{m}$ の多孔性膜に非水系電解液を塗布する請求項2〜6いずれかに記載の二次電池の製造方法。

【請求項8】 正極材、負極材および必要に応じて使用される多孔性膜の空隙率が $20 \sim 60\%$ である請求項1〜7いずれかに記載の二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は二次電池の製造方法に関し、更に詳しくは、レイト特性、サイクル特性等の電池性能の優れた非流動性電解質二次電池を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯用電子機器の発達に伴って電池の生産が急激に増加しており、また、パーソナルコンピュータ、ワープロ等の普及によってそのバックアップ用電池の需要も増大の一途にある。これ等に使用される電池として、充電が可能で長期間使用可能な二次電池の需要が急増しており、起電力物質としてリチウムを使

用し、これとリチウムをインターカレーションによって吸蔵し得るカーボンあるいはカルコゲン化合物を用いたリチウム二次電池が注目されている。しかし、リチウムは水に対して極めて活性が高く、液漏れによる発火あるいは空気、湿分の侵入によるリチウムの失活等の問題があり、その封止は高度の密封性が要求される。

【0003】このようなトラブルを軽減する手段として、正極と負極間に填充される電解液をゲル化等によって非流動化して液漏れを防止することが行なわれている。電解液を非流動化することによって、その被覆を容易とし安全性が向上すると共に、リチウム電池において問題とされたデントライトの発生が抑制され耐久性が向上する利点を有する。非流動性電解液二次電池の製造方法として、正極材、多孔性膜(セパレータ)あるいは負極材にゲル化剤を含有する電解液を含浸せしめてから、これを積層することが提案されている。

【0004】しかし、二次電池を製造する場合、電解液は正極材、多孔性膜あるいは負極材に充分に含浸されることが重要で、含浸が不足すると電池容量が低下したり、レイト特性が低下する。しかるに、ゲル化剤を含有する電解液は粘度が高いためこれを電極材等に塗布し含浸させることは難しい問題がある。これを容易とするため、重合してゲル化剤となる重合性ゲル化剤、イオン性金属塩および非水系溶媒を含有する電解液を正極材、多孔性膜および/または負極材に塗布して含浸させた後これを積層し、次いで重合性ゲル化剤を重合せしめてゲル化する手法等各種の試みがなされている。

【0005】重合性ゲル化剤を用いることによって塗布含浸性は向上するが、本発明者等が検討を行った結果、依然として含浸不足に起因するとみられるレイト特性の低下が発生することが判明した。かかるレイト特性の低下は、電極材の内部に気泡部が発生したり、深部に電解液がゆきわたらないことによるものと判断され、塗布方法の改良が重要であることが判明した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電解質の含浸がよく、レイト特性、サイクル特性等の電池特性に優れた二次電池を効率的に製造し得る二次電池の製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる目的を達成するため鋭意検討を行った結果なされたもので、
①イオン性金属塩を含有する非水系電解液を正極材および負極材の少なくとも一方に塗布した後正極材と負極材を非水系電解液を介して積層する二次電池の製造において、塗布操作を、塗布速度 V (mm/sec)と塗布する非水系電解液の粘性率 η (cP)とが下記式(1)の関係を満足する条件下に行なうことを特徴とする二次電池の製造方法。

【0008】

3

【数3】 $5 \leq V \leq 2000 / \sqrt{\eta}$ (1)

【0009】および、

②イオン性金属塩を含有する非水系電解液を電極材および/または多孔性膜に塗布した後、正極材、多孔性膜および負極材を積層する二次電池の製造において、塗布操作を、塗布速度 V (mm/sec)と塗布する非水系電解液の粘性率 η (cP)とが下記式(1)の関係を満足する条件下に行なうことを特徴とする二次電池の製造方法、を提供するものである。

【0010】

【数4】 $5 \leq V \leq 2000 / \sqrt{\eta}$ (1)

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の二次電池の製造は、正極材および/または負極材あるいは必要に応じて使用される多孔性膜にイオン性金属塩を含有する非水系電解液を塗布し、これを積層することによって行なわれる。イオン性金属塩とは、イオンとなって二次電池の充電・放電に電気化学的に関与し、起電力を発生する金属成分を含有する塩で通常リチウム塩が用いられる。正極材および負極材は通常集電体上に薄膜状に形成される。集電体としては、一般的にアルミ箔や銅箔などの金属箔を用いることができ、厚みは適宜選択されるが好ましくは1~30 μ mである。薄すぎると機械的強度が弱くなり、生産上問題になる。厚すぎると電池全体としての容量が低下する。

【0012】これら集電体表面には予め粗面化処理を行うと電極材の接着強度が高くなるので好ましい。表面の粗面化方法としては、機械的研磨法、電解研磨法または化学研磨法が挙げられる。機械的研磨法としては、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、鋼線などを備えたワイヤーブラシなどで集電体表面を研磨する方法が挙げられる。また接着強度や導電性を高めるために、集電体表面に中間層を形成してもよい。

【0013】また、集電体の形状は、板状であってもよく、網状体あるいはパンチングメタル等であってもよい。正極材や負極材、電解質層に用いることができる材料については、特に制限はないが、以下、好ましく用いられる非流動性電解質を用いたリチウム二次電池の場合について説明する。正極材は、通常リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極物質とバインダーとを含む。正極物質100重量部に対するバインダーの場合は好ましくは0.1~30重量部、さらに好ましくは1~15重量部である。バインダーの量が少なすぎると強固な電極材が形成されず、電極材を保持するという本発明の目的が達成されない。バインダーの量が多すぎると、エネルギー密度やサイクル特性に悪影響があるばかりでなく、電極材に電解質成分を含浸させる場合、電極材中の空隙量が低下するため電解質成分を含浸させにくくなる。

【0014】正極物質としては、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物等各種

4

の無機化合物が挙げられる。ここで遷移金属としてはFe、Co、Ni、Mn等が用いられる。具体的には、 MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 等の遷移金属酸化物粉末、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウムなどのリチウムと遷移金属との複合酸化物粉末、 TiS_2 、 FeS 、 MoS_2 などの遷移金属硫化物粉末等が挙げられる。これらの化合物はその特性を向上させるために部分的に元素置換したものであってもよい。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセ

10 セン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物、N-フルオロピリジニウム塩等の有機化合物を用いることもできる。これらの無機化合物、有機化合物を混合して用いてもよい。

【0015】これら正極物質の粒径は、通常1~30 μ m、特に1~10 μ mとすることで、レート特性、サイクル特性等の電池特性がさらに向上する。正極材に用いられるバインダーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1,1-ジメチルエチレンなどのアルカン系ポリマー、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの不飽和系ポリマー、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどの環を有するポリマー、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなど各種の樹脂が使用できる。

【0016】また上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などを使用することができる。また、シリケートやガラスのような無機化合物を使用することもできる。樹脂の重量平均分子量は、好ましくは10000~1000000、さらに好ましくは20000~300000である。低すぎると塗膜の強度が低下し好ましくない。高すぎると粘度が高くなり電極材層の形成が困難になる。

【0017】正極材は必要に応じて導電材料、補強材など各種の機能を発現する添加剤、粉体、充填材などを含有していてもよい。導電材料としては、上記物質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限はないが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末や、各種の金属ファイバー、箔などが挙げられる。補強材としては各種の無機、有機の球状、繊維状フィラーなどが使用できる。正極材の厚さは

50

通常10 μ m以上、好ましくは20 μ m以上、更に好ましくは40 μ m以上であり、通常は200 μ m以下、好ましくは100 μ m以下とされる。

【0018】負極材は、負極用の物質である以外は基本的に正極材の構成に準ずる。負極に用いられる負極物質としてはグラファイトやコークス等の炭素系物質が挙げられる。これらの炭素系物質は金属やその塩、酸化物との混合体、被覆体の形であっても利用できる。またケイ素、錫、亜鉛、マンガン、鉄、ニッケルなどの酸化物、あるいは硫酸塩さらには金属リチウムやLi-Al、Li-Bi-Cd、Li-Sn-Cdなどのリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、シリコンなども使用できる。これら負極の物質の粒径は、通常1~50 μ m、特に15~30 μ mとするのが、初期効率、レイト特性、サイクル特性等の電池特性が向上するので好ましい。

【0019】本発明においては、通常まず別々の長尺状の集電体上に、正極材層と負極材層とをそれぞれ形成させることが望ましい。正極材、負極材の形成はどのような方法であってもかまわないが、形成された正負極材は後に電解液成分を含浸せうる空隙を有するのが好ましく、両電極材間に形成される電解質層と同じ電解質を空隙中に形成させ、しかもこれを電解質層と一体化することが望ましい。空隙は、平均細孔径が0.1~10 μ m、好ましくは0.3~4 μ mで、空隙率が20~60%、好ましくは30~50%程度とされる。このような空隙を有する電極材をつくるための好ましい方法として、電極材を構成する成分を適当な溶媒とともに分散塗料化し、これを長尺状の集電体上に塗布後乾燥する方法が挙げられる。また、電極材成分を集電体上に圧着あるいは吹き付ける方法でもよい。

【0020】空隙を有する電極材は、正極材および負極材の少なくとも一方であればよく、例えば正極材として正極物質とバインダーとからなり、空隙を有する構造とし、かつ負極材としてリチウム金属を用いることも可能であるが、好ましくは正負両電極材を空隙を有する構造とする。形成された塗膜にカレンダー工程を加えることによって塗膜を圧密し電極材の充填量が高めることも可能である。圧密の度合いは電極材の充填量と、空隙を埋める電解質部分のイオン伝導度のバランスで決定される。

【0021】集電体に電極材を塗布する方法としては、スライドコーティング、エクストルージョンダイコーティング、リバースロール、グラビア、ナイフコーター、キスコーター、マイクログラビア、ロッドコーター、ブレードコーター等各種の塗布方式が可能である。無論、これらの塗布方法を組み合わせることも可能である。得られた正極材1と負極材2は、図1に示すように、通常正極材1と負極材2の短絡を避けるためのセパレータとなる多孔性膜3を介して積層されるが、積層する前に正極材1および負極材2のうち空隙を有する構造とされた

側あるいは多孔性膜3に、イオン性金属塩および非水系溶媒を含有する電解液を塗布し含浸せしめる。電解液を含浸することによって、正極材および/または負極材の空隙が非水系電解質で満たされ、リチウムイオンはこの電解質を通して電解質層へ移動する。この場合、正極、負極および電解質層すべての非水電解液をゲル状とすることによって液漏れのない安全なリチウム二次電池とすることができる。

【0022】本発明において、非流動性の電解質を得るための成分として、重合することによってゲル状の電解質となりうる流動性のあるものを塗布し、塗布後に所定の処理によって非流動性電解質とすることが望ましい。このような電解質成分としては、リチウム塩等のイオン性金属塩と溶媒とからなる電解液とゲル化剤を含有するものが好ましい。

【0023】電解液に含まれるイオン性金属塩としては、電解質として正極物質および負極物質に対して安定であり、かつリチウムイオンが正極物質あるいは負極物質と電気化学反応をするための移動を行い得る非水物質であればいずれのものでも使用することができる。具体的にはLiPF₆、LiAsF₆、LiSbF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiI、LiBr、LiCl、LiAlCl₂、LiHF₂、LiSCN、LiSO₃CF₂等が挙げられる。これらのうちでは特にLiPF₆、LiClO₄が好適である。これら電解質塩の電解液における含有量は、一般的に0.5~2.5mol/lである。

【0024】これらイオン性金属塩を溶解する電解液は特に限定されないが、比較的高誘電率の非水系溶媒が好適に用いられる。具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のグライム類、 ϵ -ブチロラクトン等のラクトン類、スルフォラン等の硫黄化合物、アセトニトリル等のニトリル類等の1種または2種以上の混合物を挙げることができる。これらのうちでは、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類から選ばれた1種または2種以上の混合溶液が好適である。また、これらの分子の水素原子の一部をハロゲンなどに置換したものも使用できる。

【0025】ゲル状電解質を構成するゲル化剤としては、電解液を適度に保持してゲル化できるものを用いる。通常上記の電解液が極性を有するので、ゲル化剤もある程度の極性を有する方が好ましい。このようなゲル化剤としてポリマーを用いることができ、ポリマーとしては、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、

ポリイミドなどの重縮合によって生成させるもの、ポリウレタン、ポリウレアなどのように重付加によって生成されるもの、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル誘導体系ポリマーやポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルなどのポリビニル系などの付加重合で生成されるものなどがあるが、本発明において、電極材あるいは多孔性膜内にモノマーを含浸させた後重合させるときは、重合の制御が容易で重合時に副生成物が発生しない付加重合により生成される高分子を使用することが望ましい。

【0026】また、高分子を付加重合によって形成する場合は分子内に1個以上の反応性不飽和基を有するモノマーを電解質に通常1〜20重量%程度混合して含浸液を作成する。この際モノマーが分子内にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、フェニレンオキサイド、フェニレンスルフィド、シアノ、カーボネートなど極性の高い基を有していれば、生成した高分子に適度な極性を付与することができ、良好なゲルを形成することができる。ゲルは直鎖高分子のみで形成されるものであってもかまわないが、分岐構造を持つようにモノマー中の反応基の数を制御し、分岐構造を形成すると機械特性などが向上するので好ましい。

【0027】ポリマーを含有させる手法として、重合性モノマーを含有する電解液を電極材または多孔性膜に含浸せしめてその後重合する方法が好ましく、かかる反応性不飽和基を有するモノマーの例としてはアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、エトキシエチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アリルアクリレート、2-メトキシエトキシエチルアクリレート、2-エトキシエトキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレートなどが使用でき、反応性、極性、安全性などから好ましいものを単独、または組み合わせて用いられたい。

【0028】これらのモノマーを重合する方法としては、熱、紫外線、電子線などによる手法があるが、正極材/電解質層/負極材を一体成形することが容易な熱による手法が有効である。この場合反応を効果的に進行させるため、含浸させる電解液に熱に反応する重合開始剤

をいれておくこともできる。利用できる熱重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル等のアゾ系化合物、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシド、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化化合物などが使用でき、反応性、極性、安全性などから好ましいものを単独、または組み合わせて用いられたい。

【0029】また、ゲル状電解質層を形成させるために冷却によってゲル化可能な高分子が含有された電解質原料を使用し常温迄高分子を冷却する方法も採用することができる。この場合使用できる高分子としては、電解液に対してゲルを形成し、電池材料として安定なものであればどのようなものであっても使用できるが、例えばポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどの環を有するポリマー；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどのアクリル系ポリマー；ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマーなどが挙げられる。また上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。

【0030】本発明において使用される多孔性膜としては、製造時もしくは使用時の短絡を防止するための機械的強度を有すること、電池性能を充分に発揮するために十分な電解質層のイオン伝導性を確保することが必要である。機械的強度を大きくするために多孔性膜の膜厚を大きくしたり、空孔率を小さくすることができるが、一方で電解質層のイオン伝導性が小さくなるため両者を両立させるために膜厚、空孔率として適当な範囲のものを使用することが必要である。また、イオン伝導性を確保するには、使用する電解液を充分に含浸させられることが必要である。したがって使用する電解液によって、親水化された多孔性膜を使用することが好ましい。

【0031】以上のような性能を満たす多孔性膜としては、具体的には厚さ2μm以上、好ましくは10μm以上、また通常200μm以下、好ましくは50μm以下、更に好ましくは25μm以下、平均細孔径0.03〜10μm、好ましくは0.05〜3μm、空隙率が20〜60%、好ましくは30〜50%とされる。また、材料としては、ポリオレフィンまたは水素原子の一部もしくは全部がフッ素置換されたポリオレフィン膜を使用することができる。

【0032】具体的には、ポリオレフィン等の合成樹脂

を用いて形成した多孔性膜、不織布、織布等を用いることができる。正極材と負極材間に非水系電解液を介させるために、正極材または負極材、あるいは、多孔性膜を使用するときは両電極材および／または多孔性膜に非水系電解液が塗布され含浸される。塗布方法としては特に制限はなく、スライドコーティング、エクストルージョンダイコーティング、リバースコーティング、ナイフコーター、キスコーター、マイクログラビア、ロッドコーター、ブレードコーター、マルチノズルディスペンサー等を用いることができる。

【0033】かかる塗布装置を用いて、塗布速度 V (mm/sec)と塗布する非水系電解液の粘性率 η (cP)とが下記式(1)の関係を満足する条件下に塗布が行なわれる。

【0034】

$$【数5】 5 \leq V \leq 2000 / \sqrt{\eta} \quad (1)$$

【0035】塗布速度 V は、好ましくは10以上であり、また $1500 / \sqrt{\eta}$ 以下である。塗布速度 V とは、電極材または多孔性膜と塗布装置との相対走行速度であり、式(1)の範囲より大きいと非水系電解液の含浸が不十分となり、また式(1)の範囲より小さいときは生産性が低下する他、電極材を積層する前に重合性ゲル化剤の重合が進行するおそれがある。

【0036】電解液の塗布、含浸および電極材等の積層は、図2に示す装置を用いて行なうことができる。すなわち、集電体上に形成された長尺状の正極材1は、ロール状に捲回された送り出しロール11aから繰り出され電解液塗布装置12aに供給され、正極材1の片面または両面に電解液が塗布される。塗布工程に供される電解液を保持するための供給槽21aにおいては、重合性ゲル化剤の重合を抑制するために低温とし、あるいは酸素含有ガスと接触するようにすることが好ましい。

【0037】なお、供給槽21aに連結した22は電解液注入管、23は電解液送り管、24はガス供給管、25はガス排出管である。電解液が塗布された正極材1は含浸装置(図示せず)に送られ、所定時間の間含浸装置内に滞留するように構成されている。一方、負極材2を捲回した送り出しロール11bは負極材2を繰り出し、負極材2は電解液塗布装置12bに送給されて電解液が塗布され、次いで含浸装置(図示せず)で所定時間滞留された後積層機構15へ送られる。

【0038】積層機構15は、含浸装置から送給された* (含浸液組成)

| | |
|--|-------|
| プロピレンカーボネート(溶媒) | 83.0部 |
| LiClO_4 (支持電解質) | 7.0部 |
| Photomer4050 (末端にアクリル基を有するポリエチレンオキシド) (Henkel社製) | 6.7部 |
| Photomer4158 (末端にアクリル基を有するポリエチレンオキシド) | 3.3部 |

* 正極材1と別の含浸装置から送給された負極材2とロール16から送給された多孔性膜3を重ねて積層ロール18、18で積層する。積層された正極材、多孔質膜、負極材は加熱室20で加熱され、電解液中の重合性ゲル化剤が熱重合されて電解質は非流動化されて電池要素が形成される。重合性ゲル化剤が熱重合された電池要素は裁断機26で裁断されて所定寸法とされ被覆材で封止されて二次電池となる。

【0039】

10 【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下に示す実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例とも使用される原料は、使用前に粉体は240℃で24時間真空乾燥。樹脂は、電解質は110℃で4時間乾燥。モノマーはモレキュラーシーブにて脱水処理して用いた。まず以下に示す組成に従い正極材用塗料、負極材用塗料を調整した。

【0040】(正極材用塗料組成)

| | |
|-------------------------|-------|
| LiCoO_2 (正極物質) | 90.0部 |
| アセチレンブラック(導電材) | 5.0部 |
| ポリフッ化ビニリデン(バインダー) | 5.0部 |
| Nメチルピロリドン(溶剤) | 66.0部 |

(負極材用塗料組成)

| | |
|-------------------|-------|
| メソフェーズカーボン(負極物質) | 90.0部 |
| ポリフッ化ビニリデン(バインダー) | 10.0部 |
| Nメチルピロリドン(溶剤) | 80.0部 |

【0041】上記材料をそれぞれボールミルで8時間混練・分散処理を行い塗料化した。正極材用塗料を厚さ20 μm のアルミ箔上にエクストルージョンダイコーティング方式により塗布、乾燥し膜厚105 μm の正極材原反を得た。負極材用塗料は、厚さ20 μm の銅箔上にエクストルージョンダイコーティング方式により塗布、乾燥し膜厚70 μm の負極材原反を得た。

【0042】上記の正極・負極材を集電体上に設けたシートにカレンダー(加圧)処理を行い、最終的な膜厚を正極材は66 μm 、負極材は56 μm とした。得られた正・負極材に下記の含浸液をエクストルージョンダイを用いて表1に示す速度で非水系電解液A~Cを塗布した後減圧チャンバーに入れて減圧したときの泡の発生状況を観察した。

【0043】

(Henkel社製)

Trignox121 (架橋開始剤)

1.0部

(化率アグゾ社製)

ポリエチレンオキシサイド (分子量90万)

0.0部 (電解液A)

0.7部 (電解液B)

1.3部 (電解液C)

結果を表1に示す。

*【表1】

【0044】

*

表1

| 電解液 | | 2mm/s | 20mm/s | 200mm/s |
|-----|--------|-------|--------|---------|
| A | 10cp | ○ | ○ | × |
| B | 102cp | ○ | △ | × |
| C | 1040cp | ○ | × | × |

○：泡発生なし、△：泡発生有り、×：多量の泡発生、

【0045】また、上記正、負極材にエクストルージョ
ンダイを用いて表2に示す各速度で上記非水系電解液A
～Cを塗布し、正極材と負極材を膜厚25 μ mのポリエ
チレン製セパレータを介装して2本のロール間で積層し
た。得られた積層体原反を90℃で5分加熱してモノマ
ーを重合させ、活物質層および電解質層内の電解質成分
をゲル化しポリマー電解質を有するシートを得た。得ら
れたシートを枝葉に切断し、さらに正極側、負極側それ
ぞれに、集電体と電氣的に接続した端子を付けた。その
後、これを可撓性を有する真空バックに封入して薄膜平
板状のリチウム二次電池を各5個ずつ作製した。 ※

※【0046】一方、作製されたりチウム二次電池のレイ
ト特性を評価した。レイト特性は、1Cの電流量で定電
流条件で放電したときに4.1V～2.7V間で取り出
せる容量の、C/24の電流量で定電流条件で放電した
ときに4.1V～2.7V間で取り出せる容量に対する
割合として算出した。結果を表2に示す。表1、表2か
ら、本発明の塗布条件下では塗布後減圧下でも発泡がな
く、しかもレイト特性が優れていることが判る。

【0047】

【表2】

表2

| 含浸液 | ① 10cp | | | ② 102cp | | | ③ 1040cp | | |
|----------------|--------|----|-----|---------|----|-----|----------|----|-----|
| 塗布速度 [mm/s] | 2 | 20 | 200 | 2 | 20 | 200 | 2 | 20 | 200 |
| レイト 特性 | 95 | 96 | 79 | 95 | 90 | 67 | 94 | 70 | 62 |
| | 95 | 94 | 77 | 95 | 88 | 72 | 96 | 77 | 48 |
| | 97 | 97 | 70 | 93 | 93 | 58 | 93 | 79 | 53 |
| | 95 | 96 | 71 | 98 | 89 | 62 | 97 | 73 | 59 |
| | 96 | 96 | 77 | 94 | 85 | 60 | 96 | 73 | 42 |
| 平均 | 96 | 96 | 75 | 95 | 89 | 64 | 95 | 74 | 53 |
| 評価 | ○ | ○ | × | ○ | △ | × | ○ | × | × |

【0048】

【発明の効果】本発明は塗布速度を制御したから、電極
材あるいは多孔性膜への非水系電解液の塗布、含浸が均
一で含浸不足部分の発生がなく、レイト特性、サイクル
特性の優れた二次電池を得ることができる。

★【図面の簡単な説明】

【図1】本発明二次電池の電池要素を示す縦断面図。

【図2】本発明二次電池を製造するための装置の一例を
示す側面図。

★50 【符号の説明】

13

14

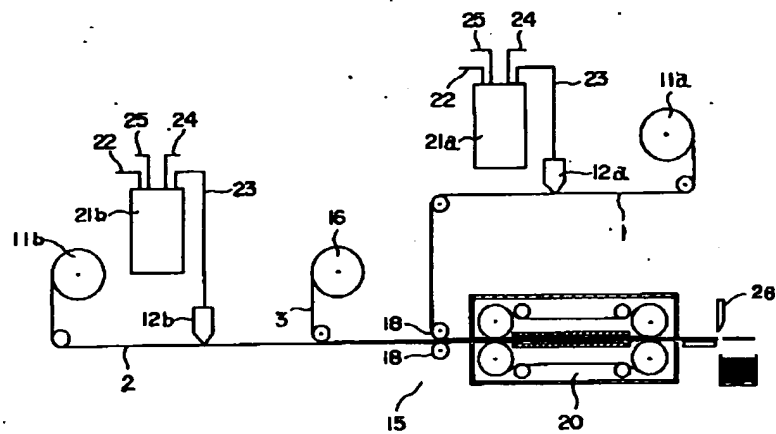
- 1 正極材
- 2 負極材
- 3 多孔性膜
- 11a, 11b 送り出しロール
- 12a, 12b 電解液塗布装置
- 15 積層機構
- 16 多孔性膜供給ロール

- 18 積層ロール
- 21 電解液供給槽
- 22 電解液注入管
- 23 電解液送り管
- 24 ガス供給管
- 25 ガス排出管
- 26 裁断機

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 前田 公治
岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島事業所内

Fターム(参考) 5H014 AA01 BB00 BB01 BB08 HH00
HH02 HH06
5H029 AJ02 AJ05 AK02 AK03 AK16
AL01 AL02 AL06 AL07 AL12
AM00 AM01 AM02 AM03 AM07
BJ04 CJ11 CJ22 DJ04 DJ08
DJ13 EJ11 HJ04 HJ06 HJ09